

羧甲基纤维素复合膜的研究现状

姚曜, 孙振炳, 李晓宝, 汤正捷, 李晓平

(西南林业大学 云南省胶黏剂与胶合制品重点实验室, 昆明 650224)

摘要: **目的** 介绍羧甲基纤维素与淀粉、海藻酸钠、明胶、纳米纤维素、壳聚糖和其他材料制备复合膜在国内外的研究进展, 以及该类具有抑菌性能的食品包装复合膜的最新研究进展, 为羧甲基纤维素复合膜的研究提供一定的思路和依据。**方法** 总结该方向研究中不同材料的最佳添加量对羧甲基纤维素复合膜性能的提升情况, 及一些复合膜添加不同的有机抑菌剂或无机抑菌剂后抑菌性能的提升情况和对一些食品的保鲜效果。**结论** 羧甲基纤维素复合膜具有较大的应用潜力, 添加一些材料后具有抑菌活性, 该类复合膜在食品保鲜方面具有一定的应用价值。

关键词: 羧甲基纤维素; 复合膜; 力学性能; 抑菌性能; 食品保鲜

中图分类号: TQ352.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)01-0010-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.01.002

Research Status of Carboxymethyl Cellulose Composite Film

YAO Yao, SUN Zhen-bing, LI Xiao-bao, TANG Zheng-jie, LI Xiao-ping

(Key Laboratory of Adhesives and Adhesive Products of Yunnan Province, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce the research progress of preparing composite film by CMC and starch, sodium alginate, gelatin, nanocellulose, chitosan and other materials at home and abroad and the latest research progress of such food packaging composite film with antibacterial properties, so as to provide certain ideas and basis for the research of carboxymethyl cellulose composite film. The improvement of carboxymethyl cellulose composite film performance by the optimum addition amount of different materials was summarized in this research direction and the enhancement of antibacterial properties of some composite films after addition of different organic or inorganic antibacterial agents and the preservation effect on some food were also concluded. The carboxymethyl cellulose composite film has a great application potential. Some of the added materials have antibacterial activity and this type of composite film has certain application value in food preservation.

KEY WORDS: carboxymethyl cellulose; composite film; mechanical properties; antibacterial properties; food preservation

羧甲基纤维素(CMC)是工业上重要的生物高分子原料之一,是纤维素葡萄糖单位上2,3,6个羟基被羧甲基基团部分取代而生成的水溶性纤维素衍

生物。CMC具有聚电解质特性,有良好的水溶性、无毒、生物相容性等优点,众多科研工作者致力于将CMC作为薄膜的成膜材料,希望能够替代一部分石

收稿日期: 2021-04-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31870551); 云南省万人计划“青年拔尖人才”(YNWR-QNBJ-2018-120)

作者简介: 姚曜(1997—),男,西南林业大学硕士生,主攻生物基复合材料。

通信作者: 李晓平(1980—),女,博士,西南林业大学教授,主要研究方向为生物基复合材料。

油化工产品。单独的聚合物薄膜仍有许多缺点, 用 CMC 制备的薄膜不具备良好的力学性能^[1]。如今, 越来越多的学者研究添加不同材料对 CMC 基复合膜进行改性, 从而制备出一些具有良好的力学性能、热稳定性、可降解、抑菌性的复合膜, 其中一些复合膜可以在食品保鲜方面得以广泛应用。文中主要综述近年来 CMC 与淀粉、海藻酸钠、明胶、纳米纤维素、壳聚糖, 以及其他一些材料复合成膜的研究进展。

1 淀粉基 CMC 复合膜

淀粉基 CMC 复合膜 (简称淀粉膜) 具有良好的生物降解性能, 可有效阻隔氧气、二氧化碳和油脂^[2]。从 2007 年开始, 科研工作者就开始了淀粉基 CMC 复合膜的研究工作。Ma 等^[3]制备了热塑豌豆淀粉和 CMC 的复合膜, 通过加入 CMC 来提升薄膜的抗拉强度、断裂伸长率和水蒸气阻隔性能等。Wirongrong 等^[4]制备了 CMC 和木薯淀粉的复合膜, 利用 FTIR 证明了 CMC 和木薯淀粉之间存在分子间的相互作用, 提升 CMC 的浓度可以增强复合膜的抗拉强度, 并且能够降低复合膜的水溶性。Aytunga 等^[5]制备了 CMC 与玉米淀粉的复合膜, 用 SEM 对比观察了甘油和聚乙二醇等 2 种增塑剂制备的复合膜, 发现用甘油的复合膜均匀性较好。此外, 复合膜相较于淀粉膜具有更好的透明性和水蒸气阻隔性能。Rungsiri 等^[6]从榴莲皮中制备出 CMC 并与大米淀粉制备复合膜, CMC 的加入提升了复合膜的透明性、力学性能和热稳定性, 且当淀粉与 CMC 质量比分别为 67:33, 50:50 时, 性能提升最为明显。不同种类的淀粉与 CMC 混合后的复合膜其性能也会有所不同, 这是由于淀粉中的直链淀粉和支链淀粉的含量影响其功能特性, 以及与其他材料之间的相互作用。Katiyan 等^[7]分别将玉米淀粉、木薯淀粉与质量分数为 1% 的 CMC 采用复配 (质量比为 5:5) 制备复合膜, 加入 CMC 后, 玉米淀粉/CMC 复合膜和木薯淀粉/CMC 复合膜的抗拉强度分别提升 206% 和 51%,

断裂应力分别提升 89% 和 74%, 断裂应变分别提升 381% 和 57%, 水蒸气透过率分别降低 48% 和 40%。Fa 等^[8]以质量分数为 5% 的木薯淀粉、质量分数为 10% 的 CMC、甘油及姜黄油, 制作一种食品保鲜膜。FTIR 分析证明了 CMC 可以稳定姜黄油与复杂聚合物链间的分子间相互作用, 并且经过对比分析, CMC 和甘油的加入提升了淀粉膜的抗拉强度和薄膜的疏水性能。Lan 等^[9]制备了玉米淀粉和 CMC 复合膜, 并将乳酸乳球菌添加到复合膜中释放出乳酸链球菌素, 乳酸链球菌素能够有效地杀死金黄色葡萄球菌, 当添加质量分数为 1.5% 的乳酸乳球菌时, 乳酸链球菌素释放量最大, 抑菌效果最好。当玉米淀粉和 CMC 质量比为 5:5 时, 力学性能最好。Jiang 等^[10]将紫甘薯花青素添加到淀粉和 CMC 复合膜中, 紫甘薯花青素提升了复合膜的抗拉强度, 降低了断裂伸长率。花青素使得薄膜对 pH 值与蛋白质分解产生的挥发性氨十分敏感, 不同环境下复合膜颜色会从红色变成蓝色及绿色。在此试验中, 复合膜用作检测 20 °C 下鱼的新鲜度, 鱼的新鲜度和复合膜颜色变化一致, 该复合膜可作为一种智能食品安全监测包装膜。

2 海藻酸钠基 CMC 复合膜

海藻酸钠是从褐藻植物中提取的一种多糖^[11]。海藻酸钠是一种较好的成膜增稠材料, 其水溶液能起到增稠作用。与淀粉类似, 海藻酸钠具有亲水性, 成膜后的力学性能较弱。将 CMC 与海藻酸钠共混可以改善单一海藻酸钠的理化性能, 很多研究者在此基础上添加其他成分, 以提高复合膜的阻氧、抑菌等性能。部分 CMC 复合膜在食品保鲜中的应用实验结果见表 1。

王碧等^[12]以 CaCl_2 为交联剂制备了胶原蛋白/CMC/海藻酸钠复合膜, FTIR 与 X-射线衍射分析证明这 3 种高分子材料由于钙离子交联, 以及氢键和静电引力的存在, 形成了较强的相互作用和良好的相容性, 明显地提升了复合膜的力学性能、热稳定性和耐

表 1 部分 CMC 复合膜在食品保鲜中的应用实验结果

Tab.1 Experimental results on application of part of CMC composite film in food preservation

复合膜中添加的抑菌成分	保鲜对象	保鲜功能
桂皮精油	香蕉	抑菌、抑制腐败
壳聚糖盐酸盐	番茄	抑菌、减少质量损失
表没食子儿茶素没食子酸酯	生猪肉	抑菌、减少质量损失
秋葵黏液、纳米氧化锌	生鸡胸肉	抑菌、抑制脂质氧化
紫甘薯花青素	生鱼肉	新鲜度指示标签
两性离子型壳聚糖	生猪肉	抑菌
壳聚糖纳米纤维、藏茴香精油	生牛肉	抑菌、抑制脂质氧化、抑制蛋白质分解

水性。孙瑶等^[13]以海藻酸钠与 CMC 为共混膜原料,通过添加山梨酸钾来研制一种可食性抑菌膜。CMC 所占比例的增加,提升了复合膜的抗拉强度和水蒸气阻隔性能。经过各项指标测定,复合膜成膜液各种原料的浓度确定为 1.5% (质量分数) CMC, 1% (质量分数) 甘油, 3% (质量分数) 山梨酸钾;海藻酸钠和 CMC 混合质量比为 85:15。Han 等^[14]将焦性没食子酸 (PA) 添加到海藻酸钠与 CMC 复合膜中, FTIR 和 SEM 证明 PA 与复合膜间形成了氢键。随着 PA 含量的增加,复合膜的厚度没有明显变化。PA 的加入改善了复合膜的柔韧性能和紫外线阻隔性能,但是抗拉强度和水蒸气阻隔性能均有所下降。此外, PA 的存在使复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出抑菌作用。该团队还研究了一种海藻酸钠/CMC/桂皮精油 (CEO) 复合膜应用于香蕉的包装膜, CEO 的添加量为 15 g/L 时,复合膜具有一定的疏水性能, WVP 明显下降。CEO 为 15 g/L 时聚山梨酯-80 的释放量最大,抑菌性能最强^[15]。Ruan 等^[16]将表没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG) 添加到海藻酸钠与 CMC 的复合膜中。EGCG 是茶多酚的成分之一,具有抗氧化作用。该膜在对猪肉保鲜试验过程中进行了质量损失试验、活菌数试验、脂质氧化试验和氮释放量试验等。试验结果显示,加入 EGCG 后的复合膜可以有效地抑制猪肉的腐败变质,减少质量损失。Hend 等^[17]将壳聚糖盐酸 (CBg) 加入海藻酸钠与 CMC 复合膜中,通过对西红柿的保鲜试验可知,该复合膜可以抑制西红柿的腐败和质量损失。当添加质量分数为 15% 的 CBg 时, CBg 的交联作用使得复合膜的结构紧密,不仅降低了膜的厚度和溶解度,还明显地提升了水蒸气阻隔性能和抗拉强度。综上所述,此种膜在食品保鲜上具有一定的应用价值。

3 明胶基 CMC 复合膜

明胶是一种胶原部分水解后产生的蛋白质大分子,在较低的相对湿度下对氧和芳香族化合物有很好的阻隔作用,且具有良好的成膜性。虽然明胶成膜后不具有较强的热稳定性和机械强度,但与 CMC 复合可以提高膜的其他性能。

Mahdiyari 等^[18]研究表明,明胶可以提升 CMC 基复合膜的柔软度,相较于单一的 CMC 膜,明胶的加入能够极大提升复合膜的断裂伸长率^[19]。Nazmi 等^[20]研究表明,CMC 加入明胶虽然降低了膜的延展性,但较好地提升了复合膜的抗拉强度、抗穿刺性能和热稳定性。此外,还证明不同种类的明胶对复合膜力学性能的影响有一定的差异。Esteghlal 等^[21]研究结果显示,不同 *P* 值环境下对明胶与 CMC 复合膜的影响,随着 pH 值降低,复合膜的抗拉强度先增大后减小,同时复合膜分子间的静电力增强,分子间的缝隙增

大,导致水蒸气透过率变大。He 等^[22]将竹叶抗氧化剂 (AOB) 添加至明胶与 CMC 复合膜中, AOB 由于氢键作用,能较好地融入混合液。添加质量分数为 0.2% 的 AOB 时,复合膜的抗拉强度和热稳定性表现最好,且 AOB 增强了复合膜的紫外线阻隔能力。Hazirah 等^[23]加入黄原胶以改善明胶/CMC 复合膜的性能,结果显示,加入黄原胶增强了复合膜的热稳定性、紫外线与水蒸气阻隔能力,以及使膜具有更强的抗穿刺能力。综上所述,加入质量分数为 5% 的黄原胶对复合膜性能提升最为明显。明胶/CMC 复合膜也可以用作制备食品抑菌膜, Maryam 等^[24]将壳聚糖纳米纤维 (CHNF) 和藏茴香精油 (AJEO) 添加至明胶/CMC 复合膜。对生牛肉包装测试的结果显示,该复合膜有效地抑制了脂质氧化和蛋白质分解,明显延长了牛肉的保质期。Elnaz 等^[25]将 TiO₂-Ag 添加至明胶/CMC 复合膜,制备出一种具有光催化性能的薄膜复合材料,添加质量分数为 0.2% 的 TiO₂-Ag 不仅可以有效地增强膜的抗拉强度,还能轻微地降低水蒸气透过率。TiO₂-Ag 的存在也使得复合膜对氨气、乙醇和苯,具备一定的光催化活性。

4 纳米纤维素基 CMC 复合膜

纳米纤维素 (CNC) 是一种具有高强度的可生物降解材料^[26]。纳米纤维素继承了纤维素优点的同时,还具有更好的结晶度,以及更强的力学性能,因此, CNC 加入复合膜中,可以增强膜的力学性能,并降低水蒸气透过率。

Li 等^[27]利用酸水解法从豌豆壳中制备出长度为 81~286 nm,直径为 8~21 nm 的 CNC,用于增强 CMC 基复合薄膜。SEM 结果表明, CNC 可以很好地与 CMC 膜溶液复合。CNC 质量分数为 5% 时,复合膜的抗拉强度达到最大,与 CMC 薄膜对照组相比抗拉强度提升了 50.8%,水蒸气透过率降低了 53.4%。实验结果显示,此种复合薄膜可以有效地减少红辣椒的质量损失和维生素 C 流失。Oun 等^[28]同样利用酸水解法,分别从稻秆、小麦秆、大麦秆中制备出长度为 120~800 nm,直径为 10~25 nm 的 CNC。当这 3 种原料的 CNC 分别同质量分数为 5%, 2% 的 CMC 制备复合膜,抗拉强度分别提升了 45.7%, 25.2% 和 42.6%,水蒸气透过率分别降低了 26.3%, 19.1% 和 20.4%。实验结果表明,不同原料的 CNC 对复合膜性能影响也有所不同。Arup 等^[29]从甘蔗渣中制备 NC (Nanocellulose),用质量分数为 1.5% 的 NC 和质量分数为 2.2% 的 CMC 分别按不同比例制备复合膜,当 NC 质量分数为 70% 时,复合薄膜的力学性能、热稳定性、氧气和水分阻隔性等较好,可以考虑用作包装保鲜薄膜。Oun 等^[30]从纸浆中制备长度为 125~217 nm,直径为 23~28 nm 的 CNF (Cellulose

Nanofiber), CNF 能够与 CMC 制备出光滑柔韧的薄膜, 表明 CNF 与 CMC 可以共混兼容。当 CNF 质量分数为 5% 时, 复合薄膜的抗拉强度和弹性模量分别增加 23% 和 27%, 断裂伸长率降低 28%。结果显示, CMC/CNF 复合薄膜在蔬果保鲜应用上同样具有较大潜力。康星雅等^[31]采用机械球磨法从纤维素粉末中制备出 CNC, 将 CNC 与质量分数为 3% 的 CMC 溶液混合流延制备复合膜。随着 CNC 含量的增加, 复合膜的抗拉强度和断裂伸率先增后减, 水蒸气透过率则先减后增。当 CNC 质量分数为 3% 时, 力学性能最好。

5 壳聚糖基 CMC 复合膜

甲壳素是一种生物聚合物, 分布在甲壳类动物的外壳、酵母或一些真菌的细胞壁中^[32]。壳聚糖是天然多糖甲壳素脱除部分乙酰基的衍生物, 具有活性阳离子结构基团, 并且当中的氨基能够与微生物的细胞膜发生反应导致微生物死亡, 使壳聚糖具备抑菌作用。以壳聚糖作为成膜材料的膜力学性能较弱^[33], 一些研究以 CMC 与壳聚糖为基制备出一些具有抑菌性的复合膜。

Nooshin 等^[34]加入姜和肉桂精油至 CMC/壳聚糖复合膜中。2 种精油提升了膜的水蒸气阻隔性能、力学性能、疏水性能和抑菌性能。其中, 由于肉桂精油中肉桂醛的存在使精油起到了增塑作用, 因此提升效果尤为明显。Shahriyar 等^[35]研究加入肉桂精油和戊二醛至复合膜中, 得到了相似的预期效果, 复合膜的抑菌性、抗氧化性和力学性能同样都有所提升。由于壳聚糖不易溶于水, 所以大多研究只能将壳聚糖溶于酸性溶液来成膜。这些研究通过对壳聚糖改性制备壳聚糖衍生物来解决此类问题。Wang 等^[36]制备了壳聚糖季铵盐 (HTCC) 与 CMC 共混复合膜, HTCC 不仅有很好的水溶性和成膜性, 还保留了壳聚糖的抑菌性。该研究配备了不同比例的成膜液, 最终确定当 HTCC 与 CMC 质量比为 1:9 时, 复合膜的分子间作用力最强, 力学性能最好。Zhang 等^[37]制备了一种两性离子型羧甲基壳聚糖 (HTCMCh) 与 CMC 制备复合膜, 复合膜的性能与这种羧甲基壳聚糖衍生物取代度和质量分数有关, 当 HTCMCh 取代度为 0.58, 与 CMC 质量比为 1:9 时, 对复合膜的性能改善效果最好。结果显示, 抗拉强度和弹性模量分别提升了 130.9% 和 351.6%, 在鲜猪肉的保鲜试验中验证了该膜可以在 48 h 内有效地抑制细菌繁殖。Hend 等^[38]制备了壳聚糖双胍盐酸盐, 并添加乳香精油与 CMC 制备复合膜, 乳香精油不仅提升了复合膜的抗拉强度和水蒸气阻隔性, 还提升了薄膜的断裂伸长率。当乳香精油质量分数为 5% 时, 复合膜对肺炎链球菌、枯草

芽孢杆菌和大肠杆菌的抑菌率分别提升了 26.7%, 50.8% 和 36.9%。

6 其他基质 CMC 复合膜

半纤维素是一种理想的成膜材料, 具有价格低廉、成膜后透气性低、耐水性强等优点。Weerasooriya 等^[39]从油棕空果串中提取出半纤维素与 CMC 制备复合膜, 膜的热稳定性随着半纤维素含量的提升而有所改善, 当半纤维素质量分数为 60% 时, 膜的力学性能最佳。Wu 等^[40]将胶原纤维与 CMC 混合制备复合膜, CMC 含量的增加提升了复合膜的抗拉强度和弹性模量, 分别提升了 125% 和 277%。木质素不仅具有良好的疏水性、热稳定性和生物降解性, 同时还有一定的抑菌作用。Michele 等^[41]按 CMC/木质素质量比为 1:1 制备了复合膜, 实验证明了木质素可以提升薄膜的防水性、水蒸气阻隔性和热稳定性。石墨烯作为一种新兴的二氧化碳材料, 其独有的物理性能可以增强复合材料的热稳定性、力学性能、气阻性和电学性质等, 在生物复合材料方向已经有人利用淀粉和海藻酸钠与石墨烯复合进行研究。Saba 等^[42]最先将石墨烯纳米片与 CMC 混合制备复合膜, 结果显示, 当添加质量分数为 0.5% 的石墨烯纳米片时, 复合膜的综合性能提升效果最好。基于健康考虑, 有研究者开始在包装膜中加入一些维生素、益生菌、矿物质和氨基酸等。Ali 等^[43]将生育酚 (维生素 E 衍生物) 添加到 CMC 薄膜中, 生育酚的加入不仅增强了复合膜的水蒸气阻隔性能, 还提升了膜的断裂伸长率。该团队认为, 此种膜可以用作包装含有脂类或脂肪的食品。Hadi 等^[44]制备了 CMC/聚乙烯醇复合膜, 为提升抑菌性将玫瑰精油加入复合膜中, 测试结果显示, 当玫瑰精油质量分数为 3% 时, 在 60 d 内复合膜可以完全抑制柑橘绿霉病菌的生长。纳米氧化锌是一种有优异抑菌性的新型无机材料, Hamid 等^[45]将 CMC 与纳米氧化锌与秋葵黏液混合制备复合膜。在对鸡胸肉保鲜实验中, 2 种成分有效地减缓了样本的脂质氧化, 当秋葵黏液体积分数为 50% 时, 对微生物的抑制作用最为明显。

7 结语

CMC 作为纤维素的衍生生物聚合物在复合膜领域已经取得了诸多优异的研究成果, 是一种理想的生物材料, 以替代一些不可再生、不可回收、不可生物降解的化工产品。现阶段, 以 CMC 为成膜材料的复合薄膜也存在一些问题。

1) CMC 成分会影响膜的断裂伸长率和柔韧性。

2) 制备 CMC 基复合膜需要添加一定量的增塑剂与其他材料进行复合成膜。

3) CMC 基复合膜的水蒸气阻隔性和耐水性相较于传统的塑料薄膜材料要差很多。

4) CMC 本身不具备抗微生物活性, 作为食品抑菌膜需添加额外的功能材料, 以提供抑菌活性。

以 CMC 作为成膜材料的复合膜研究目前处于发展阶段, 这个研究方向仍有很大的提升潜力, 将来会出现综合性能更均衡、经济性更好的 CMC 基复合膜, 以更广泛地应用到医药、食品、农业、环境保护等诸多领域。

参考文献:

- [1] ZHAO X, CLIFFORD A, POON R, et al. Carboxymethyl Cellulose and Composite Films Prepared by Electrophoretic Deposition and Liquid-Liquid Particle Extraction[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2018, 296(5): 927-934.
- [2] BANKER G S. *Film Coating Theory and Practice*[J]. Elsevier, 1966, 55(1): 81-89.
- [3] MA X, PETER R, YU J. Properties of Biodegradable Thermoplastic Peastarch/Carboxymethyl Cellulose and Pea Starch/Microcrystalline Cellulose Composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 72(3): 369-375.
- [4] WIRONGRONG T, LISA J, SASITORN W, et al. Effect of Carboxymethyl Cellulose Concentration on Physical Properties of Biodegradable Cassava Starch-Based Films[J]. *Chemistry Central Journal*, 2011, 5(1): 6-14.
- [5] AYTUNGA E, KIBAR A, FERHUNDE U. Starch-Cellulose Ether Films: Microstructure and Water Resistance[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2017, 40(2): 356-364.
- [6] RUNGSIRI S, RAFAEL A. AURAS. Utilization of Carboxymethyl Cellulose from Durian Rind Agricultural Waste to Improve Physical Properties and Stability of Rice Starch-Based Film[J]. Springer US, 2019, 27(2): 286-298.
- [7] KATIANY M T, ADRIANA D C, MILENE C M, et al. Corn and Cassava Starch with Carboxymethyl Cellulose Films and Its Mechanical and Hydrophobic Properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019(223): 115055.
- [8] FA M, JAI J, SHARIF Z, et al. Cassava Starch/Carboxymethylcellulose Biocomposite Film for Food Paper Packaging Incorporated with Turmeric Oil[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, 507(1): 2008.
- [9] LAN W, ZHANG R, JI T, et al. Improving Nisin Production by Encapsulated *Lactococcus lactis* with Starch/Carboxymethyl Cellulose Edible Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020(251): 117062.
- [10] JIANG G, HOU X, ZENG X, et al. Preparation and Characterization of Indicator Films from Carboxymethyl-Cellulose/Starch and Purple Sweet Potato (*Ipomoea Batatas* (L) lam) Anthocyanins for Monitoring Fish Freshness[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020(143): 359-372.
- [11] SABINA G, ANDRZEJ L. Development and Characterization of Composite Edible Films Based on Sodium Alginate and Pectin[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 115(4): 459-465.
- [12] 王碧, 廖立敏, 李建凤, 等. 胶原蛋白/海藻酸/羧甲基纤维素共混膜的结构与性能[J]. *化学世界*, 2013, 54(3): 155-164.
WANG Bi, LIAO Li-min, LI Jian-feng, et al. Structure and Properties of Collagen/Alginate/Carboxymethyl Cellulose Blend Film[J]. *Chemical World*, 2013, 54(3): 155-164.
- [13] 孙瑶, 王瑞, 腾飞, 等. 海藻酸钠-羧甲基纤维素-山梨酸钾复合抗菌膜的制备[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(9): 90-93.
SUN Yao, WANG Rui, TENG Fei, et al. Preparation of Sodiumalginate-Sodium Carboxymethyl Cellulose-Potassium Sorbate Compound Antibacterial Film[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(9): 90-93.
- [14] HAN Y, WANG L. Sodium Alginate/Carboxymethyl Cellulose Films Containing Pyrogalllic Acid: Physical and Antibacterial Properties[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, 97(4): 1295-1301.
- [15] HAN Y, YU M, WANG L. Physical and Antimicrobial Properties of Sodium Alginate/Carboxymethyl Cellulose Films Incorporated with Cinnamon Essential Oil[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2018(15): 35-42.
- [16] RUAN C, ZHANG Y, SUN Y, et al. Effect of Sodium Alginate and Carboxymethyl cellulose Edible Coating with Epigallocatechin Gallate on Quality and Shelf Life of Fresh Pork[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019(141): 178-184.
- [17] HEND E, SALAMA, MOHAMED S. Carboxymethyl Cellulose/Sodium Alginate/Chitosan Biguanidine Hydrochloride Ternary System for Edible Coatings[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019(139): 614-620.
- [18] MAHDIYAR S, SEYED J A, AMIRHOSSEIN S, et al. Carboxymethyl Cellulose Film Modification through Surface Photo-Crosslinking and Chemical Crosslinking for Food Packaging Applications[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016(61): 378-389.

- [19] TABARI M. Investigation of Carboxymethyl Cellulose (CMC) on Mechanical Properties of Cold Water Fish Gelatin Biodegradable Edible Films[J]. *Foods* (Basel Switzerland), 2017, 6(6): 41-50.
- [20] NAZMI N N, ISA M I N, SARBON N M. Preparation and Characterization of Chicken Skin Gelatin/CMC Composite Film as Compared to Bovine Gelatin Film[J]. *Food Bioscience*, 2017(19): 149-155.
- [21] ESTEGHLAL S, MEHRDAD N, SEYED M. Physical and Mechanical Properties of Gelatin-CMC Composite Films under the Influence of Electrostatic Interactions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018(114): 1-9.
- [22] HE B, WANG W, SONG Y, et al. Structural and Physical Properties of Carboxymethyl Cellulose/Gelatin Films Functionalized with Antioxidant of Bamboo Leaves[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020(164): 1649-1656.
- [23] HAZIRAH M N, ISA M, SARBON N. Effect of Xanthan Gum on the Physical and Mechanical Properties of Gelatin-Carboxymethyl Cellulose Film Blends[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2016(9): 55-63.
- [24] MARYAM A, BABAK G, MAHMOUD S, et al The Effects of Gelatin-CMC Films Incorporated With Chitin Nanofiber and Trachyspermum Ammi Essential Oil on the Shelf Life Characteristics of Refrigerated Raw Beef[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2020(318): 108493.
- [25] ELNAZ F, SAJAD P, LEILA R, et al. Photocatalytic/Biodegradable Film Based on Carboxymethyl Cellulose, Modified by Gelatin and TiO₂-Ag Nanoparticles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019(216): 189-196.
- [26] 王晓宇, 张洋, 江华, 等. 两种方法制备纳米纤维素特性对比[J]. *林业科技开发*, 2015, 29(6): 95-99.
WANG Xiao-yu, ZHANG Yang, JIANG-Hua, et al. Characteristics of Nanocellulose Prepared by Two Methods[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2015, 29(6): 95-99.
- [27] LI H, SHI H, HE Y, et al. Preparation and Characterization of Carboxymethyl Cellulose-Based Composite Films Reinforced by Cellulose Nanocrystals Derived from Pea Hull Waste for Food Packaging Applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020(164): 4104-4112.
- [28] OUN A, RHIM J. Isolation of Cellulose Nanocrystals from Grain Straws and their Use for the Preparation of Carboxymethyl Cellulose-Based Nanocomposite Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016(150): 187-200.
- [29] ARUP M, DEBABRATA C. Studies on Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Carboxymethyl Cellulose Film Highly Filled with Nanocellulose[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2019, 32(7): 995-1014.
- [30] OUN A, RHIM J. Preparation and Characterization of Sodium Carboxymethyl Cellulose/Cotton Linter Cellulose Nanofibril Composite Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015(2): 127.
- [31] 康星雅, 贺艺美, 丁艳红, 等. 纤维素纳米晶/羧甲基纤维素复合膜的制备及性能[J]. *纤维素科学与技术*, 2020, 28(3): 32-38.
KANG Xing-ya, HE Yi-mei, DING Yan-hong, et al. Preparation and Properties of Cellulose Nanocrystalline/Carboxymethyl Cellulose Composite Film[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2020, 28(3): 32-38.
- [32] AZUMA, KAZUO, IFUKU, et al. Preparation and Biomedical Applications of Chitin and Chitosan Nanofibers[J]. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2014, 10(10): 2891-2920.
- [33] DUTTA P K, SHIPRA T, MEHROTRA G K, et al. Perspectives for Chitosan Based Antimicrobial Films in Food Applications[J]. *Food Chemistry*, 2008, 114(4): 1173-1182.
- [34] NOOSHIN N, BABAK G, CHRISTIAN G, et al. Cinnamon and Ginger Essential Oils to Improve Antifungal, Physical and Mechanical Properties of Chitosan-Carboxymethyl Cellulose Films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017(70): 36-45.
- [35] SHAHRIYAR V, MAHMOOD N, SEDIGHE B, et al Development of Bioactive Composite Films from Chitosan and Carboxymethyl Cellulose Using Glutaraldehyde, Cinnamon Essential Oil and Oleic Acid[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019(134): 604-612.
- [36] WANG B, YANG X, QIAO C, et al. Effects of Chitosan Quaternary Ammonium Salt on the Physicochemical Properties of Sodium Carboxymethyl Cellulose-Based Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018(184): 37-46.
- [37] ZHANG C, YANG X, LI Y, et al. Enhancement of a Zwitterionic Chitosan Derivative on Mechanical Properties and Antibacterial Activity of Carboxymethyl Cellulose-Based Films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020(159): 5080.
- [38] HEND E, SALAMA, MOHAMED S. Development of Antibacterial Carboxymethyl Cellulose/Chitosan Biguanidine Hydrochloride Edible Films Activated with Frankincense Essential Oil[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019(139): 1162-1167.

- [39] WEERASOORIYA P, NADHILAH R, OWOLABI F, et al. Exploring the Properties of Hemicellulose based Carboxymethyl Cellulose Film as a Potential Green Packaging[J]. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, 1(1): 20-28.
- [40] WU J, LIU F, YU Z, et al. Facile Preparation of Collagen Fiber-Glycerol-Carboxymethyl Cellulose Composite Film by Immersing Method[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020(229): 115429.
- [41] MICHELE M, ARLETE M, MARQUES, et al. Carboxymethyl Cellulose-Based Films: Effect of Organosolv Lignin Incorporation on Physicochemical and Antioxidant Properties[J]. *Journal of Food Engineering*, 2020(285): 110107.
- [42] SABA E, BABAK G, HAMED H. Physical Properties of Carboxymethyl Cellulose based Nano-Biocomposites with Graphene Nano-Platelets[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016(84): 16-23.
- [43] ALI M M, FARHAD G, DANIAL D, et al. Physical, Mechanical, Thermal and Structural Characteristics of Nanoencapsulated Vitamin E Loaded Carboxymethyl Cellulose Films[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020(138): 105383.
- [44] HADI F, MOHAMMAD F, MAHDI H, et al. Novel Carboxymethyl Cellulose-Polyvinyl Alcohol Blend Films Stabilized by Pickering Emulsion Incorporation Method[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017(167): 79-89.
- [45] HAMID M, ABOLFAZL K, ALI M, et al. Nanocomposite Films with CMC, Okra Mucilage, and ZnO Nanoparticles: Extending the Shelf-Life of Chicken Breast Meat[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019(21): 100330.